

1- 1ST NON NL- XXXXXXXXXXINSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).2365 542
4A1
**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 28381

(54) Procédé pour la fabrication du 1-chloro-1,1-difluoréthane.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 07 C 19/08, 17/06.

(22) Date de dépôt 16 septembre 1977, à 16 h.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg le 22 septembre 1976, n. 75.857 au nom de la demanderesse.*

DOC

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 16 du 21-4-1978.

(71) Déposant : Société anonyme dite : SOLVAY & CIE, résidant en Belgique.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication du 1-chloro-1,1-difluoréthane au départ de chlorure de vinylidène par réaction avec du fluorure d'hydrogène, éventuellement en présence d'un catalyseur.

Le 1-chloro-1,1-difluoréthane est un produit intermédiaire de la synthèse 5 du fluorure de vinylidène, lui-même utilisé pour fabriquer des polymères.

Les procédés connus de fluoruration du chlorure de vinylidène au moyen de fluorure d'hydrogène n'ont jusqu'à présent pas permis d'obtenir des rendements en 1-chloro-1,1-difluoréthane élevés. En effet dans des conditions douces, on ne peut obtenir que le produit d'addition soit le 1,1-dichloro-1-fluoréthane.

10 Par ailleurs, lorsqu'on utilise des catalyseurs très actifs, des rapports molaires fluorure d'hydrogène : chlorure de vinylidène élevés, des températures élevées, ou simultanément plusieurs de ces conditions, on obtient des produits non souhaités tels que le 1,1,1-trifluoréthane ainsi que beaucoup d'oligomères.

Pour favoriser la formation du 1-chloro-1,1-difluoréthane, on a proposé, 15 dans la demande de brevet japonais 39086/72 déposée le 31.8.1964 au nom de Kureha Chemical Ind. Co., d'effectuer la réaction en présence de tétrachlorure d'étain, avec un rapport molaire fluorure d'hydrogène : chlorure de vinylidène supérieur à 4, et à une température supérieure à 60°C. Toutefois, ce procédé ne permet pas d'éviter complètement la formation de sous-produits indésirables. 20 C'est ainsi que, dans ce procédé, on observe une formation importante de 1,1,1-trifluoréthane et ce malgré un taux de fixation du fluorure d'hydrogène très faible.

La Demanderesse a maintenant trouvé un procédé pour fabriquer du 1-chloro-1,1-difluoréthane par hydrofluoruration du chlorure de vinylidène qui ne présente 25 pas les inconvénients mentionnés ci-dessus des procédés connus.

La présente invention concerne donc un procédé pour la fabrication du 1-chloro-1,1-difluoréthane par réaction du fluorure d'hydrogène avec le chlorure de vinylidène dans lequel on effectue la réaction dans un milieu liquide contenant du 1,1-dichloro-1-fluoréthane.

30 La quantité en moles de 1,1-dichloro-1-fluoréthane présente dans le milieu liquide est de préférence supérieure à 40 % par rapport au nombre total de moles de composés organiques participant à la réaction et présentes dans le milieu liquide. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque cette quantité est supérieure à 60 %. Cependant, on observe déjà un effet bénéfique à partir 35 de 20 %. Par composés organiques participant à la réaction on entend le chlorure de vinylidène, le 1,1-dichloro-1-fluoréthane, le 1-chloro-1,1-difluoréthane, et tous les sous-produits de la réaction.

Le milieu liquide contient notamment outre le 1,1-dichloro-1-fluoréthane du chlorure de vinylidène et les produits de la réaction; il peut également

éventuellement contenir un ou plusieurs solvants liquides inertes dans les conditions de réaction et ayant un point d'ébullition supérieur à celui du 1-chloro-1,1-difluoréthane dans les conditions de pression de la réaction. La teneur en chlorure de vinylidène dans le milieu liquide ne dépasse pas, de 5 préférence, 50 % en moles par rapport au nombre total de moles de composés organiques participant à la réaction et présents dans le milieu. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsqu'elle ne dépasse pas 30 %. En effet lorsque la teneur en chlorure de vinylidène est plus élevée, on observe la formation de quantités élevées d'oligomères sous-produits.

10 La quantité de 1-chloro-1,1-difluoréthane dans le milieu liquide ne dépasse pas de préférence 50 % en moles par rapport au nombre total de moles de composés organiques participant à la réaction et présents dans le milieu liquide. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsqu'elle ne dépasse pas 30 %. En effet lorsque la teneur en 1-chloro-1,1-difluoréthane est plus élevée on 15 observe la formation de produits fortement fluorés indésirables.

Le milieu liquide contient en outre du fluorure d'hydrogène ainsi qu'éventuellement divers autres additifs et en particulier des catalyseurs.

Comme catalyseurs on peut utiliser, n'importe quel catalyseur d'hydro-fluoration favorisant la substitution d'un atome de chlore par un atome de 20 fluor. Des catalyseurs favorisant simultanément l'addition du fluorure d'hydrogène sur une double liaison et la substitution d'un atome de chlore par un atome de fluor conviennent bien. Parmi les catalyseurs utilisables, on peut citer les composés des éléments choisis parmi les éléments des groupes IIIa et b, IVa et b, Va et b, VIa et b, VIIb et VIII du Tableau périodique des éléments 25 et plus particulièrement parmi le lanthane, le bore, l'aluminium, le gallium, le titane, l'étain, le vanadium, le bismuth, l'arsenic, l'antimoine, le chrome, le soufre, le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel. Les composés de l'étain conviennent particulièrement bien. Comme composés, on utilise de préférence les halogénures, tels que les chlorures et les fluorures ainsi que les 30 oxydes et les oxyhalogénures et de préférence les oxychlorures et oxyfluorures. Le tétrachlorure d'étain s'est révélé particulièrement intéressant.

Le ou les catalyseurs sont habituellement utilisés à raison de 0,001 à 5 et de préférence de 0,01 à 2 moles par kg de milieu liquide.

Afin de maintenir dans le milieu liquide une teneur suffisante en 1,1-di-chloro-1-fluoréthane, un moyen simple consiste à soutirer en continu le 1-chloro-1,1-difluoréthane du milieu réactionnel afin que ce dernier ne s'accumule pas dans le réacteur. L'élimination du 1-chloro-1,1-difluoréthane du milieu liquide peut se faire de diverses manières. Ainsi, on peut prélever en continu une partie du milieu liquide et la soumettre à une séparation de

manière à recueillir séparément le 1-chloro-1,1-difluoréthane et à recycler un liquide enrichi en 1,1-dichloro-1-fluoréthane au réacteur. On peut également, selon un mode de réalisation préféré de l'invention, utiliser une température et une pression telles que le 1-chloro-1,1-difluoréthane quitte en continu le 5 milieu liquide sous forme gazeuse. Dans ce dernier cas, on peut également prélever simultanément une partie du milieu liquide et la soumettre à une séparation telle que décrite ci-dessus.

La température de réaction est en général choisie entre 30 et 180°C et de préférence entre 40 et 160°C. La pression de réaction est choisie de manière à maintenir le milieu réactionnel sous forme liquide. Elle est le plus souvent comprise entre 2 et 80 kg/cm² et varie selon la température du milieu réactionnel. Si on désire prélever en continu une partie de la phase liquide afin d'en séparer le 1-chloro-1,1-difluoréthane, on utilise de préférence des pressions élevées, par exemple comprises entre 5 et 80 kg/cm². Par contre, 15 si, selon le mode de réalisation préféré de l'invention, on désire soutirer sous forme gazeuse le 1-chloro-1,1-difluoréthane du milieu réactionnel, on utilise des pressions plus basses, par exemple comprises entre 2 et 50 kg/cm². Dans ce dernier cas des pressions comprises entre 3 et 30 kg/cm² se sont révélées avantageuses.

20 Selon le mode de réalisation préféré de l'invention, la température et la pression de réaction sont choisies de manière d'une part à assurer le maintien en phase liquide du milieu réactionnel, d'autre part de permettre au 1-chloro-1,1-difluoréthane de quitter le milieu réactionnel sous forme gazeuse, tout en maintenant le chlorure de vinylidène, le 1,1-dichloro-1-fluoréthane et le 25 fluorure d'hydrogène sous forme liquide.

Le rapport molaire fluorure d'hydrogène : chlorure de vinylidène est en général choisi supérieur à 1,5. Le plus souvent, on utilise des rapports mоляires compris entre 1,5 et 4 et de préférence entre 1,75 et 3,7. Les débits d'introduction des réactifs sont réglés de manière à maintenir les proportions 30 désirées pour les composés présents dans le milieu liquide et notamment de manière à éviter l'accumulation du chlorure de vinylidène dans le milieu liquide.

La réaction peut être réalisée dans différents types de réacteurs connus en eux-mêmes. On peut ainsi introduire en parallèle le fluorure d'hydrogène 35 et le chlorure de vinylidène au bas d'un réacteur vertical contenant du 1,1-dichloro-1-fluoréthane. On peut également y faire circuler le fluorure d'hydrogène et le chlorure de vinylidène à contre-courant.

Le réacteur est réalisé habituellement dans des matériaux résistant à la pression et au fluorure d'hydrogène. On utilise en général des réacteurs

réalisés en acier, en acier inoxydable, en nickel, en cuivre ou en un alliage contenant du chrome, du chrome et du nickel, du nickel et du cuivre ou encore du molybdène. Des alliages tels que le MONEL, l'INCONEL et l'HASTELLOY conviennent bien. On peut également utiliser des réacteurs munis d'un revêtement en un métal ou alliage inerte, ou recouverts d'une couche d'une résine inerte dans les conditions de réactions, telles que par exemple des phénoplastes ou des résines fluorées.

Les réacteurs sont avantageusement équipés de dispositifs connus en eux-mêmes permettant d'améliorer le contact entre le fluorure d'hydrogène et le réactif. On peut ainsi disposer dans le réacteur des agitateurs, ou encore prévoir des dispositifs d'introduction des réactifs permettant une dispersion efficace de ces derniers au sein du milieu réactionnel.

Un des réactifs ou les deux réactifs et/ou le catalyseur peuvent être éventuellement admis en plusieurs points espacés du réacteur. On peut ainsi, de façon intéressante munir le réacteur de plusieurs moyens d'introduction du chlorure de vinylidène.

La réaction peut être réalisée dans un réacteur unique ou dans plusieurs réacteurs montés en série. Dans ce cas, on peut prévoir divers modes d'introduction des réactifs et du catalyseur. Les deux réactifs peuvent être introduits dans un même réacteur, le catalyseur étant réparti dans tous les réacteurs. On peut également introduire au moins un des deux réactifs dans chacun des réacteurs. On peut également utiliser deux réacteurs alimentés respectivement en chacun des réactifs, les deux mélanges formés dans chacun des réacteurs circulant à contre-courant.

Lorsque le 1-chloro-1,1-difluoréthane quitte le milieu réactionnel sous forme gazeuse, on recueille une phase gazeuse contenant en outre du chlorure d'hydrogène, des sous-produits volatils tels que le 1,1,1-trifluoréthane ainsi qu'un peu de fluorure d'hydrogène, de 1,1-dichloro-1-fluoréthane de chlorure de vinylidène et éventuellement de 1,1,1-trichloréthane sous produit de la réaction. Ce mélange peut être soumis à une ou plusieurs séparations de manière à recueillir le 1-chloro-1,1-difluoréthane, produit de la réaction, tandis que le fluorure d'hydrogène, le 1,1-dichloro-1-fluoréthane, le chlorure de vinylidène et le 1,1,1-trichloréthane éventuel peuvent être recyclés au réacteur.

On peut ainsi soumettre le mélange gazeux issu du réacteur à une distillation fractionnée de manière à séparer le chlorure d'hydrogène d'un mélange contenant le fluorure d'hydrogène et les composés organiques. Ce mélange peut être ensuite décanté de façon à séparer le fluorure d'hydrogène de la phase organique, cette dernière étant soumise à plusieurs distillations successives

qui permettent de recueillir le 1-chloro-1,1-difluoréthane produit de la réaction et le 1,1-dichloro-1-fluoréthane ainsi que le chlorure de vinylidène que l'on recycle au réacteur en même temps que le fluorure d'hydrogène non transformé.

5 Les figures 1 et 2 en annexe représentent schématiquement des modes de réalisation intéressants du procédé suivant la présente invention.

Selon le schéma de la figure 1, on introduit dans un réacteur 1 contenant du 1,1-dichloro-1-fluoréthane en phase liquide du fluorure d'hydrogène par la voie 2 et du chlorure de vinylidène par la voie 3. Les gaz issus du réacteur 10 par la voie 4 passent dans un condenseur 7 dont on soutire une phase liquide que l'on recycle par la voie 6 au réacteur 1 et une phase gazeuse par la voie 5. La phase gazeuse que l'on soutire en 5 contient principalement du chlorure d'hydrogène, du 1-chloro-1,1-difluoréthane, le 1,1,1-trifluoréthane sous-produit et éventuellement encore un peu de fluorure d'hydrogène, de 1,1-dichloro-1-fluoréthane et de chlorure de vinylidène.

Dans le procédé représenté à la figure 2, on introduit dans un réacteur 1 contenant du 1,1-dichloro-1-fluoréthane en phase liquide du fluorure d'hydrogène par la voie 2 et du chlorure de vinylidène par la voie 3. Les gaz issus du réacteur par la voie 4 passent dans un condenseur 7 dont on soutire une phase liquide que l'on recycle par la voie 6 au réacteur 1 et une phase gazeuse 20 contenant le chlorure d'hydrogène, le 1,1,1-trifluoréthane, le 1-chloro-1,1-difluoréthane et un peu de fluorure d'hydrogène, de 1,1-dichloro-1-fluoréthane et de chlorure de vinylidène. Cette phase gazeuse est extraite par la voie 5 et envoyée dans une zone de séparation 9 dont on soutire en 11 le chlorure 25 d'hydrogène, le 1,1,1-trifluoréthane et le 1-chloro-1,1-difluoréthane et en 10 un mélange contenant du fluorure d'hydrogène, du chlorure de vinylidène et du 1,1-dichloro-1-fluoréthane. La zone de séparation 9 peut notamment être une zone de distillation. Elle peut également être remplacée par un ensemble 30 d'appareils de séparation comportant par exemple des colonnes à distiller, des scrubbers et des décanteurs disposés de manière à séparer le mélange gazeux en tous ses constituants.

Le procédé suivant la présente invention s'est révélé particulièrement intéressant. En effet il permet de diminuer sensiblement la formation d'oligomères. Par ailleurs, la formation de 1,1,1-trifluoréthane est extrêmement 35 réduite et ce malgré un taux d'utilisation du fluorure d'hydrogène élevé.

Le procédé de l'invention permet donc d'atteindre des rendements en 1-chloro-1,1-difluoréthane très élevés. Ce dernier est avantageusement utilisé dans la fabrication, par déshydrochloration, du fluorure de vinylidène qui est un monomère utilisé pour la préparation de polymères présentant une résistance chimique

et thermique élevée.

L'exemple 2 suivant qui n'a aucun caractère limitatif montre les résultats remarquables obtenus selon un mode de réalisation de l'invention. L'exemple 1R est donné à titre de comparaison.

5 Exemple 1 (R)

A titre de comparaison, un essai a été réalisé, en discontinu, dans un milieu liquide ne contenant que du chlorure de vinylidène du fluorure d'hydrogène et du catalyseur en début de réaction.

L'essai a été réalisé à 60°C dans un réacteur en acier inoxydable de 3,5 l 10 contenant initialement 5,16 mole de chlorure de vinylidène, 16,05 mole de fluorure d'hydrogène et 0,25 mole de tétrachlorure d'étain. Le réacteur est muni d'un agitateur tournant à 290 tours par minute et surmonté d'un condenseur, dont la température de sortie est d'environ -20°C. La pression dans le réacteur est maintenue à 5,4 atmosphères absolues, ce qui, compte tenu de la formation de 15 chlorure d'hydrogène lors de la réaction, nécessite le dégazage d'une partie du contenu du réacteur. Les organiques dégazés ainsi que les organiques présents dans le réacteur en fin d'essai sont recueillis et analysés. L'analyse de l'ensemble des produits obtenus après 1 h 30 de réaction est donnée au Tableau I ci-après :

20

TABLEAU I

Essai	1 R	
	organiques totaux (moles)	% molaires
1,1,1-trifluoréthane	0,111	2,1
1-chloro-1,1-difluoréthane	1,377	26,7
1,1-dichloro-1-fluoréthane	3,339	64,8
chlorure de vinylidène	0,218	4,2
1,1,1-trichloréthane	0,041	0,8
oligomères (équivalents en dérivés de l'éthane)	0,070	1,4

Le taux de conversion du chlorure de vinylidène est de 95,8 %.

Le rapport molaire 1,1,1-trifluoréthane:1-chloro-1,1-difluoréthane est de 0,080.

Le taux de transformation du chlorure de vinylidène en oligomères est de 1,4 %.

Les oligomères ont été dosés par chromatographie en phase vapeur et identifiés 25 par spectrométrie de masse. Ils sont constitués de molécules de formule



Exemple 2

Les essais ci-dessous ont été réalisés conformément à l'invention dans un dispositif semblable à celui représenté à la figure 1.

5 Dans le réacteur de 3,5 l de volume réalisé en acier inoxydable on dispose 2 l d'un pied liquide. Deux tubes plongeant au fond du réacteur permettent l'introduction du fluorure d'hydrogène et du chlorure de vinylidène. Le réacteur est muni d'un agitateur tournant à 290 tours par minute et est surmonté d'un condenseur.

10 Les conditions opératoires et les résultats obtenus sont donnés au Tableau II ci-après.

TABLEAU II

ESSAI N°		2	3	4
<u>Conditions de l'essai</u>				
Température de réaction	°C	60	60	60
Température sortie condenseur	°C	40-50	60	60
Pression	ata	5,4	7,0	7,0
Teneur en catalyseur	mole/kg de milieu liquide	0,5	0,5	0,5
Volume du milieu liquide	1	2	2	2
Composition du milieu liquide				
1,1-dichloro-1-fluoréthane	% mole	84,2	76,01	80,3
1-chloro-1,1-difluoréthane	% organiques	10,1	12,6	14,1
chlorure de vinyllidène	d'organiques	3,2	8,13	2,0
Alimentation des réactifs				
Chlorure de vinyllidène	mole/h	6,37	6,51	6,16
Fluorure d'hydrogène	mole/h	18,83	18,25	17,73
Fluorure d'hydrogène : chlorure de vinyllidène	mole/mole	2,9	2,8	2,9
Produits formés				
1,1,1-trifluoréthane		0,060	0,100	0,157
1-chloro-1,1-difluoréthane		5,279	5,224	5,252
1,1-dichloro-1-fluoréthane		0,983	1,154	0,732
chlorure de vinyllidène		0,022	0,023	0,004
1,1,1-trichloroéthane		0,004	0,005	0,007
oligomères (équivalent en dérivés de l'éthane)		0,027	0,007	0,011
- Taux de conversion du chlorure de vinyllidène		99,7	99,6	99,9
- Taux de transformation du chlorure de vinyllidène en oligomères	% molaires	0,4	0,1	0,2
- Taux de transformation du chlorure de vinyllidène en 1,1,1-trifluoréthane	% molaires	0,9	1,5	2,5
- Sélectivité en 1-chloro-1,1-difluoréthane		83,1	80,5	85,3
- Sélectivité en (1-chloro-1,1-difluoréthane + 1,1-dichloro-1-fluoréthane)		98,6	98,3	97,2

En outre la comparaison des tableaux I et II montre que dans les essais 2, 3 et 4 on obtient des rapports molaires 1,1,1-trifluoréthane : 1-chloro-1, 1-difluoréthane beaucoup plus faibles (respectivement 0,011, 0,019 et 0,029) que dans l'essai 1 R de comparaison (0,080). La formation de 1,1,1-trifluoréthane par rapport au produit désiré est donc beaucoup plus faible dans le procédé de l'invention que dans le procédé de comparaison.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé pour la fabrication du 1-chloro-1,1-difluoréthane par réaction du fluorure d'hydrogène avec le chlorure de vinylidène caractérisé en ce qu'on effectue la réaction dans un milieu liquide contenant du 1,1-dichloro-1-fluoréthane.

2 - Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que le milieu liquide contient au moins 40 % en mole de 1,1-dichloro-1-fluoréthane par rapport au nombre de moles total de composés organiques participant à la réaction et présents dans le milieu liquide.

10 3 - Procédé suivant la revendication 2 caractérisé en ce que le milieu liquide contient au moins 60 % en mole de 1,1-dichloro-1-fluoréthane par rapport au nombre de moles total de composés organiques participant à la réaction et présents dans le milieu liquide.

15 4 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en présence d'un catalyseur d'hydrofluoruration.

5 - Procédé suivant la revendication 4 caractérisé en ce que le catalyseur est un composé d'élément choisi parmi les éléments des groupes IIIa et b, IVa et b, Va et b, VIa et b, VIIb et VIII du Tableau périodique des éléments.

20 6 - Procédé suivant la revendication 5 caractérisé en ce que le catalyseur est un composé de l'étain.

7 - Procédé suivant la revendication 6 caractérisé en ce que le catalyseur est le tétrachlorure d'étain.

8 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 4 à 7 caractérisé en ce qu'on utilise de 0,001 à 5 moles de catalyseur par kg de milieu liquide.

25 9 - Procédé suivant la revendication 8 caractérisé en ce qu'on utilise de 0,01 à 2 moles de catalyseur par kg de milieu liquide.

10 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'on effectue la réaction à une température comprise entre 30 et 180°C.

30 11 - Procédé suivant la revendication 10 caractérisé en ce que l'on effectue la réaction à une température comprise entre 40 et 160°C.

12 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que l'on effectue la réaction à une pression comprise entre 2 et 80 kg/cm².

35 13 - Procédé suivant la revendication 12 caractérisé en ce que l'on effectue la réaction à une pression comprise entre 3 et 30 kg/cm².

14 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13 caractérisé en ce qu'on soutire en continu le 1-chloro-1,1-difluoréthane du milieu réactionnel.

15 - Procédé suivant la revendication 14 caractérisé en ce qu'on soutire 5 le 1-chloro-1,1-difluoréthane en phase gazeuse.

16 - Procédé suivant la revendication 14 caractérisé en ce qu'on soutire au moins une partie du 1-chloro-1,1-difluoréthane en phase liquide.

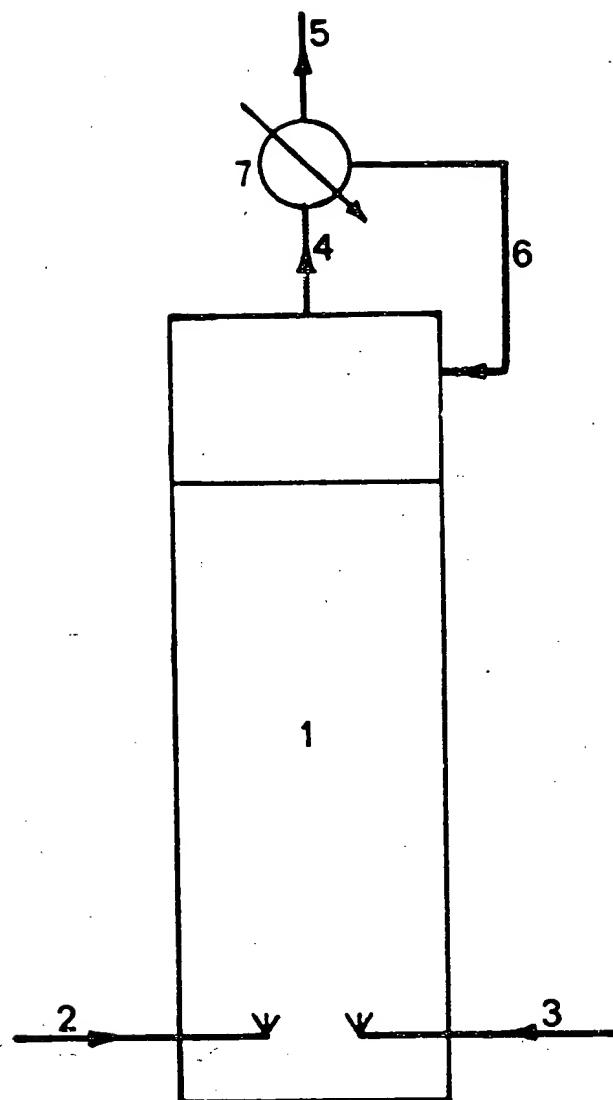
17 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 16 caractérisé en ce que le rapport molaire fluorure d'hydrogène sur chlorure de vinylidène 10 est compris entre 1,5 et 4.

18 - Procédé suivant la revendication 17 caractérisé en ce que le rapport molaire fluorure d'hydrogène sur chlorure de vinylidène est compris entre 1,75 et 3,7.

PL 1/2

2365542

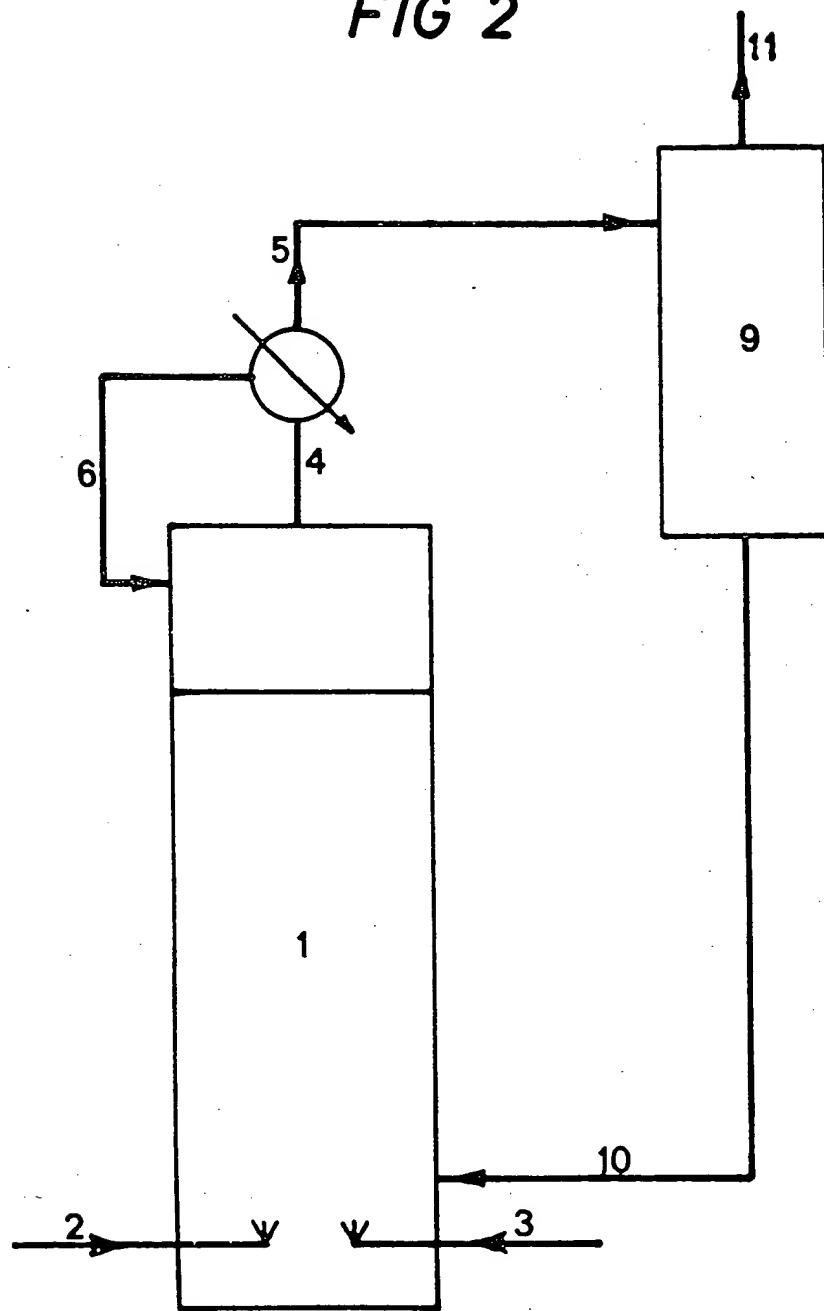
FIG 1



PL II/2

2365542

FIG 2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numéro de la demande
nationale

BO 4588
BE 9300816

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS							
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.)				
A	FR-A-2 365 542 (SOLVAY & CIE) * revendications * ---	1	C07C17/00 C07C17/20 C07C19/08				
A	FR-A-2 019 507 (DIAMOND SHAMROCK CORPORATION) * revendications * ---	1					
A	GB-A-921 254 (UNION CARBIDE CORPORATION.) * revendications * -----	1					
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)							
C07C							
<p style="text-align: center;">1</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;">Date d'achèvement de la recherche</td> <td style="width: 50%; text-align: center;">Examinateur</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">27 Janvier 1994</td> <td style="text-align: center;">Bonnevalle, E</td> </tr> </table>				Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	27 Janvier 1994	Bonnevalle, E
Date d'achèvement de la recherche	Examinateur						
27 Janvier 1994	Bonnevalle, E						
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrête-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant					

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 4588
BE 9300816

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-01-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR-A-2365542	21-04-78	LU-A-	75857	12-05-78
		BE-A-	858768	16-03-78
		DE-A, C	2739478	23-03-78
		GB-A-	1556131	21-11-79
		JP-B-	1003854	23-01-89
		JP-C-	1523981	12-10-89
		JP-A-	53040703	13-04-78
		NL-A-	7709695	28-03-78
		US-A-	5008474	16-04-91
		US-A-	5159126	27-10-92
FR-A-2019507	03-07-70	BE-A-	739525	31-03-70
		DE-A-	1949139	17-09-70
GB-A-921254		AUCUN		